



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ Pat ntschrift
①⑩ DE 198 33 257 C 1

②① Aktenzeichen: 198 33 257.2-33
②② Anmeldetag: 23. 7. 98
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 9. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 L 21/306
H 01 L 21/304
C 30 B 33/10
C 30 B 33/12
B 28 D 5/02
B 24 B 7/04
C 23 F 1/24

DE 198 33 257 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Wacker Siltronic Gesellschaft für
Halbleitermaterialien AG, 84489 Burghausen, DE

⑦② Erfinder:

Wenski, Guido, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen,
DE; Passer, Bernd, Dipl.-Ing., 84489 Burghausen,
DE; Heier, Gerhard, 84561 Mehring, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	43 16 096 C1
DE	197 52 769 A1
DE	195 31 031 A1
US	55 67 244
US	53 40 437
US	53 36 355
US	52 90 382
US	52 54 830
US	46 68 366
EP	07 76 030 A2
EP	07 55 751 A1
EP	06 28 992 A2
EP	7 98 405 A2
EP	7 01 275 A2
EP	2 72 531 A1

GRAFF, K.: Metal Impurities in Silicon-Device
Fabrication, Springer-Verlag 1995, S. 150-153;

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe mit einer Rückseite und einer schleierfrei polierten Vorderseite, umfassend Schleifen der Halbleiterscheibe zur Verringerung der Dicke der Halbleiterscheibe, naßchemisches Behandeln der Halbleiterscheibe zur Entfernung geschädigter Kristallbereiche, Abtragspolieren der Halbleiterscheibe zur Minimierung von beim naßchemischen Behandeln erzeugter Oberflächenrauigkeit und Schleierfreipolieren der Halbleiterscheibe. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das naßchemische Behandeln der Halbleiterscheibe folgende Teilschritte umfaßt:

- (a) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum;
- (b) Ätzen der Halbleiterscheibe in einer sauren Ätzlösung;
- (c) Spülen der Halbleiterscheibe in Reinstwasser; und
- (d) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum.

DE 198 33 257 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe mit hinsichtlich Geometriedaten, Anzahl der Lichtstreucentren auf der Scheibenvorderseite und Metallkontamination im Kristallgitter verbesserten Eigenschaften.

- 5 Eine Halbleiterscheibe für die Verwendung in der Halbleiterindustrie, insbesondere zur Fabrikation von elektronischen Bauelementen mit Linienbreiten gleich oder kleiner $0,18\text{ }\mu\text{m}$, muß eine Vielzahl besonderer Eigenschaften aufweisen. Ein wichtiger Parameter ist die lokale Ebenheit SFQR (site front-surface referenced least squares/range = Bereich der positiven und negativen Abweichung von einer über Fehlerquadratminimierung definierten Vorderseite für eine Bauelementefläche definierter Dimension); die Größe SFQR_{max} gibt den höchsten SFQR-Wert für alle Bauelementeflächen auf einer bestimmten Scheibe an. Eine allgemein anerkannte Faustregel besagt, daß der SFQR_{max} -Wert einer Scheibe gleich oder kleiner der auf dieser Scheibe möglichen Linienbreite von darauf herzustellbaren Halbleiterbauelementen sein muß. Eine Überschreitung dieses Wertes führt zu Fokussierungsproblemen des Steppers und damit zum Verlust des betreffenden Bauelementes. Eine weitere Größe von hoher Bedeutung ist die Anzahl von Lichtstreucentren (LLS, localized light scatterers) auf der Scheibenseite, in der Regel der Scheibenvorderseite, auf der die Halbleiter-Bauelemente erstellt werden sollen. Hierbei kann zwischen kristallinhärenten Defekten, deren Anzahl im wesentlichen durch den Kristallisationsprozeß und die Formgebungsschritte bestimmt wird, und Partikeln unterschieden werden, welche in den Prozeßschritten Endreinigung und Trocknung nicht von der Scheibenoberfläche entfernt oder gar auf diese aufgebracht werden. In einer gewissen Anzahl und Größe können LLS zum elektrischen Kurzschluß von Schaltkreisen und damit zum Verlust von Bauelementen führen. Ebenfalls essentiell ist die Begrenzung von Metallkontamination auf der Scheibenoberfläche und im Kristallgitter. Metallkontamination wirkt sich vor allem über die Störung der physikalischen und elektrischen Eigenschaften der Scheibe negativ auf den Bauelemente-Produktionsprozeß aus und kann ebenfalls zum Totalausfall von Schaltkreisen führen.

Bekannt für diesen Zweck sind alkalische (EP 798 405 A2) und saure (EP 628 992 A2) Ätzverfahren.

- 25 Eine konventionelle Prozeßsequenz zur Herstellung einer Halbleiterscheibe lautet: Kantenverrunden, Läppen, Ätzen, Polieren und Reinigen der von einem Kristall gesägten Halbleiterscheibe. Nach dem Kantenverrunden und Läppen folgt ein naßchemischer Ätzschritt zur weitgehenden Entfernung der oberflächennahen gestörten Kristallschichten (Damage) auf Fläche und Kante. Bekannt für diesen Zweck sind alkalische (EP 798 405 A2) und saure (EP 628 992 A2) Ätzverfahren. Das Polieren wird in der Regel als zwei- oder dreistufiger Einsseitenprozeß ausgeführt, wobei der jeweils letzte Schritt die endgültige schleierfreie Oberfläche erzeugt. Es schließt sich eine Reinigung an, die im allgemeinen als Badreinigung nach dem sogenannten RCA-Verfahren unter Verwendung einer Sequenz von alkalischen, sauren und Reinstwasserbädern ausgeführt wird.

- 35 Weiterentwickelte Endreinigungsverfahren setzen aufgrund der hohen Oxidationskraft von Ozon Kombinationen aus wäßriger Flußsäurelösung (HF) und Ozon ein, wodurch die Scheibenoberfläche insbesondere von Kupfer und von organischen Verunreinigungen befreit wird, siehe beispielsweise EP 701 275 A2; eine Tensidzugabe zur Flußsäure bewirkt eine Partikelreduktion. Das direkte Einblasen von Ozon in wäßrige HF-Lösung ist beispielsweise in der US 5,567,244 beschrieben. Letztendlich kann die HF/Ozon-Technologie gemäß der DE 195 31 031 A1 auch zur Trocknung gereinigter Siliciumscheiben eingesetzt werden, indem diese trocken und hydrophob aus der Flußsäurelösung entnommen und anschließend in einem Ozon-haltigen Gasraum hydrophiliert werden.

- 40 Naßchemisches Ätzen einer Halbleiterscheibe, meist ausgeführt als Batchverfahren unter gleichzeitiger Behandlung einer Vielzahl von Scheiben, stellt ein kostengünstiges Verfahren zur Entfernung des in den mechanischen Bearbeitungsschritten erzeugten Damage dar.

- Obwohl die Sauerätzverfahren weiterentwickelt wurden, bleiben auf der Oberfläche von geläppten oder geschliffenen Scheiben noch Partikel, die beispielsweise aus Abrieb und Läpp- oder Schleifkörnern bestehen. Diese Partikel, die durch den isotropen Angriff einer sauren Ätzlösung nicht unmittelbar abgelöst werden, führen zu einer Maskierung der Scheibenoberfläche und damit zum Auftreten von Erhebungen und nicht abgeätztem Restdamage, was beim Polieren zu Geometriefehlern, Fortpflanzung des Restdamages, Kratzer- und LLS-Bildung sowie Rauigkeitsunterschieden mit den Folgeerscheinungen Gleitungen, Versetzungen, Verlust von Halbleiterbauelementen und im schlimmsten Fall Scheibenbruch bei thermischen Prozessen führen kann.

- 50 Bekannte Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe können die Anforderungen, die für die Weiterverarbeitung zu Halbleiterbauelementen mit Linienbreiten gleich oder kleiner $0,18\text{ }\mu\text{m}$ eingefordert werden (Geometriedaten, Anzahl der Lichtstreucentren (LLS) auf der Scheibenvorderseite und Metallkontamination im Kristallgitter) in ihrer Gesamtheit derzeit nicht erfüllen. Die vorliegende Erfindung schafft hier Abhilfe.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe mit einer Rückseite und einer schleierfrei polierten Vorderseite, umfassend Schleifen der Halbleiterscheibe, naßchemisches Behandeln der Halbleiterscheibe zur Entfernung geschädigter Kristallbereiche, Abtragspolieren der Halbleiterscheibe zur Minimierung von beim naßchemischen Behandeln erzeugter Oberflächenrauigkeit und Schleierfreipolieren der Halbleiterscheibe, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß das naßchemische Behandeln der Halbleiterscheibe folgende Teilschritte umfaßt:

- 60 (a) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum;
 (b) Ätzen der Halbleiterscheibe in einer sauren Ätzlösung;
 (c) Spülen der Halbleiterscheibe in Reinstwasser; und
 65 (d) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum.

Ausgangsprodukt des Verfahrens ist eine Halbleiterscheibe, die auf bekannte Weise von einem Kristall abgetrennt

wurde, beispielsweise von einem abgelängten und rundgeschliffenen Einkristall aus Silicium, und deren Kante verrundet wurde. Falls dies gewünscht wird, kann der Kristall mit einem oder mehreren Orientierungsmerkmalen zur Identifizierung der Kristallachsen versehen werden, beispielsweise einem Notch und/oder einem Flat. Die Kante der Halbleiterscheibe wird mittels einer geeigneten profilierten Schleifscheibe verrundet. Metallfreie Kunstharz-gebundene Kantenverrundungsscheiben, insbesondere solche mit eingebetteten Diamanten, sind besonders bevorzugt. Die Scheibenkanten weisen je nach Ausführungsform des Schleifschrittes ein Damage von 3 bis 20 µm auf.

Endprodukt des Verfahrens ist eine Halbleiterscheibe mit hinsichtlich Geometriedaten, Anzahl der Lichtstreucentren (LLS) auf der Scheibenvorderseite und Metallkontamination im Kristallgitter verbesserten Eigenschaften.

Das Verfahren kann prinzipiell zur Herstellung eines scheibenförmigen Körpers eingesetzt werden, der aus einem Material besteht, welches mit den eingesetzten mechanischen und chemischen Methoden bearbeitet werden kann. Derartige Materialien, deren Weiterverarbeitung vorwiegend in der Halbleiterindustrie stattfindet, jedoch nicht auf diese beschränkt ist, sind zum Beispiel Silicium, Silicium/Germanium, Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Galliumarsenid und weitere sogenannte III-V-Halbleiter. Silicium in einkristalliner Form, beispielsweise kristallisiert durch einen Czochralski- oder einen Zonenziehprozeß, ist bevorzugt. Silicium mit einer Kristallorientierung (100), (110) oder (111) ist besonders bevorzugt.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Siliciumscheiben mit Durchmessern von insbesondere 200 mm, 300 mm, 400 mm, 450 mm und 675 mm und Dicken von wenigen 100 µm bis einigen cm, bevorzugt von 500 µm bis 1200 µm. Die Halbleiterscheiben können entweder direkt als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Halbleiterbauelementen eingesetzt werden oder nach Aufbringen von Schichten wie Rückseitenversiegelungen oder einer epitaktischen Beschichtung der Scheibenvorderseite mit Silicium oder geeigneten weiteren Halbleitermaterialien oder aber nach Konditionierung durch eine Wärmebehandlung beispielsweise unter Wasserstoff- oder Argonatmosphäre ihrem Bestimmungszweck zugeführt werden. Neben der Herstellung von Scheiben aus einem homogenen Material kann die Erfindung natürlich auch zur Herstellung von mehrschichtig aufgebauten Halbleitersubstraten wie SOI-Scheiben (silicon-on-insulator) und sogenannten bonded wafers eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung am Beispiel der Herstellung einer Halbleiterscheibe aus Silicium näher erläutert.

Eine gesägte und kantenverrundete Halbleiterscheibe, die je nach Durchmesser und Art des Sägeprozesses ein Damage bis in eine Tiefe im Bereich von 10 bis 40 µm aufweist, wird zur Verbesserung der Geometrie und teilweisem Abtrag der zerstörten Kristallschichten einem Schleifschritt unterzogen. Eine bevorzugte Ausführungsform für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Methode des Rotationsschleifens, wie sie beispielsweise in der EP 272 531 A1 beschrieben ist. Hierbei wird sinnvollerweise zunächst eine Seite der Scheibe geschliffen, die Scheibe gewendet und anschließend die andere Seite geschliffen. Bevorzugt zur Anwendung kommen dabei Diamant-haltige Schleifscheiben, besonders bevorzugt Kunstharz-gebundene Schleifscheiben mit Diamanten. Die eingebetteten Diamantsplitter besitzen eine Körnung von bevorzugt 400 bis 3000 Mesh, besonders bevorzugt 600 bis 2000 Mesh.

Es ist jedoch auch möglich, nur eine Scheibenseite zu schleifen.

Gemäß einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform werden beide Scheibenseiten nacheinander zunächst mit einer Schleifscheibe der Körnung 400 bis 1000 Mesh und anschließend beide Scheibenseiten nacheinander mit einer Schleifscheibe der Körnung 1500 bis 2500 Mesh geschliffen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Schleifschrittes ist das Doppelseitenschleifen, wie es beispielsweise in der EP 755 751 A1 beschrieben ist. Anstelle des sequentiellen Schleifens der beiden Scheibenseiten werden in diesem Falle beide Scheibenseiten gleichzeitig geschliffen. Statt der Schleifscheiben können hierbei auch Schleifkörper, sogenannte Pellets, mit gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden. Der Siliciumabtrag pro Scheibenseite beträgt beim Schleifschritt bevorzugt 10 bis 100 µm, besonders bevorzugt 20 bis 60 µm. Die geschliffenen Scheiben weisen je nach Ausführungsform des Schleifschrittes ein Damage von 1 bis 10 µm auf.

Zur Entfernung des in den mechanischen Vorprozessen zwangsläufig erzeugten Damage von Scheibenoberfläche und -kante einschließlich der gegebenenfalls vorhandenen Verunreinigungen, beispielsweise in diesen gestörten Gitterbereichen gebundene (gegeterte) Metallverunreinigungen, folgt eine naßchemische Behandlung der Halbleiterscheibe mit einem Ätzschritt nach dem Sauerätzprinzip, die in vier Teilschritten ausgeführt wird, wobei keine weitere Vorbehandlung der kantenverrundeten, geschliffenen Scheiben notwendig ist:

- (a) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum;
- (b) Ätzen der Halbleiterscheibe in einer sauren Ätzlösung;
- (c) Spülen der Halbleiterscheibe in Reinstwasser; und
- (d) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum.

Die vier Teilschritte können in separaten Anlagen ausgeführt werden. Ebenfalls möglich ist, sie in ein und demselben Prozeßbecken auszuführen. Bevorzugt ist, die vier Teilschritte unmittelbar nacheinander in vier Prozeßkammern einer modular aufgebauten Ätzanlage auszuführen. Dies ist zum einen kostengünstig durch die Möglichkeit des Einsatzes einer kompakt aufgebauten Anlage von Vorteil, die in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Prozesses automatisiert betrieben wird und dadurch bei relativ niedrigem Bedienersonalaufwand einen hohen Durchsatz ermöglicht. Zum anderen wird die Halbleiterscheibe unmittelbar nach dem Reinigungs- und Hydrophilierungsschritt (a) in die Ätzlösung überführt, was einen homogenen Ätzabtrag im Schritt (b) ermöglicht, unmittelbar nach dem eigentlichen Ätzprozeß in Schritt (c) mit Reinstwasser gespült, was ein lokales unkontrolliertes Nachätzen verhindert, und unmittelbar nach dem Spülen im Schritt (d) getrocknet, was eine Rekontamination beispielsweise durch Fleckenbildung verhindert.

Die Halbleiterscheibe wird bevorzugt im Paket mit anderen Halbleiterscheiben durch die Schritte (a) bis (d) geführt, wobei zur Handhabung der Halbleiterscheiben vorzugsweise Scheibenmagazine eingesetzt werden, die aus gegenüber den eingesetzten Chemikalien inerten Kunststoffen gefertigt sind, beispielsweise aus fluorierten Kohlenwasserstoffen,

insbesondere PVDF (Polyvinylidendifluorid). Bäder, Rohrleitungen, Pumpen etc. sind sinnvollerweise ebenfalls aus gegen-
über den eingesetzten Chemikalien inerten Kunststoffen gefertigt.

Die Stationen, in denen die Teilschritte (a) und (d) durchgeführt werden, sind gemäß einer bevorzugten Ausführungs-
form des Verfahrens im wesentlichen baugleich ausgeführt. Es besteht die Möglichkeit, ein Ozon-haltiges Gas in den
5 Gasraum über der Flußsäure zu leiten. Das Ozon haltige Gas kann jedoch auch in die Flußsäure, entweder im Prozeßbek-
ken oder in einem Vorlagentank, aus welchem die Ozon haltige Flußsäure in das Prozeßbecken gepumpt wird, eingeblasen
werden, wobei sich der Gasraum über der Flußsäure im Prozeßbecken durch Ausdiffusion teilweise mit Ozon füllt.

Die in den Teilschritten (a) und (d) zum Einsatz kommende wäßrige Flußsäurelösung enthält bevorzugt 0,001 bis
50 Gew.-% HF, besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% HF und weist bevorzugt eine Temperatur von 20 bis 80°C auf,
10 wobei eine Temperatur von 40 bis 60°C besonders bevorzugt ist. Zur Erhöhung der Partikelreinigungswirkung kann die
Flußsäurelösung in beiden oder in einem der beiden Bäder, in denen die Prozeßschritte (a) und (d) ausgeführt werden, ein
Tensid oder ein Tensidgemisch in einer Konzentration von 0,0001 bis 1 Gew.-% enthalten, wobei das Tensid aus der
Gruppe der Verbindungen nicht-ionische, kationische oder anionische Tenside stammen kann. Die Zugabe weiterer Zu-
satzstoffe ist möglich. Das eingeblasene Ozon haltige Gasgemisch enthält bevorzugt Ozon in einer Konzentration von
15 1 mg/m³ bis 1 g/m³ und wird bei Verwendung eines üblicherweise 100 bis 1000 l Flußsäure fassenden Bades mit einer
Geschwindigkeit von bevorzugt 1 l/min bis 100 l/min eingeblasen. Das Ozon haltige Gasgemisch kann neben Ozon ein
anderes Gas oder mehrere andere Gase enthalten, die entweder inert, wie Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid, oder re-
aktiv sind, wie Sauerstoff, Fluorwasserstoff oder Chlorwasserstoff.

Das verwendete Ozon kann beispielsweise mit Hilfe eines Ozongenerators gemäß der DE 197 52 769 A1 bereitge-
stellt werden. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die Halbleiterscheiben bei den Teilschritten (a) und (d) sowohl in der
20 Flußsäurelösung als auch in der Ozonhaltigen Gasatmosphäre für einen Zeitraum von jeweils 0,1 bis 5 min zu belassen,
wobei eine Verweilzeit von jeweils 0,5 bis 2 min besonders bevorzugt ist. Bei Ausführung des Trocknungsschrittes (d) ist
es sinnvoll, aber nicht notwendig, die Scheibenpakete durch eine geeignete Vorrichtung, beispielsweise eine Hebevor-
richtung mit einer kammartigen Scheibenhaltung, vom Ätzmagazin zu trennen und letzteres zur Aufnahme des näch-
sten zu ätzenden Scheibenpaketes zu Schritt (a) zurückzuführen.

Der saure Ätzschritt (b) wird bevorzugt wie in DE 43 16 096 C1 und US 5,340,437 beschrieben nach dem Strömungs-
ätzprinzip unter Rotation der Scheiben während des Ätzworganges und Einperlung eines inerten oder reaktiven Gases
ausgeführt; die Einperlung eines Gases wie Stickstoff oder Kohlendioxid ist dabei besonders bevorzugt. Besonders be-
vorzugt ist ebenfalls die Verwendung eines bei einer Temperatur von 15 bis 40°C betriebenen Gemisches aus Salpeter-
30 säure und Flußsäure in Konzentrationen und einem Konzentrationsverhältnis, die eine mittlere Ätzgeschwindigkeit von 3
bis 30 µm/min unter bestmöglichem Erhalt der Scheibengeometrie erlauben, beispielsweise 60 bis 95 Gew.-% konzen-
trierter Salpetersäure (70 Gew.-%ig in wäßriger Lösung) und 5 bis 30 Gew.-% konzentrierte Flußsäure (50 Gew.-%ig in
wäßriger Lösung). Zur Stabilisierung der Gasblasen ist die Zugabe eines gegenüber der Ätzmischung stabilen Tensids in
geringen Konzentrationen, die im einzelnen von der Natur des zugesetzten Tensides abhängen, von Vorteil. Beispiele für
geeignete Tenside sind Phosphorsäure, Ammoniumlaurylsulfat und fluorierte oberflächenaktive Stoffe wie Perfluoralkyl-
35 sulfonate. Die Zugabe geringer Anteile an weiteren Stoffen aus den Verbindungsklassen organische Säure und Salze, bei-
spielsweise Essigsäure, Oxalsäure und Zitronensäure, anorganische Säuren, Salze und Oxide, beispielsweise Salzsäure,
Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat und Chrom-VI-oxid, sowie elementare Halogene, beispielsweise Brom und Iod,
ist möglich.

Nach Beendigung des Ätzworganges werden die Scheiben zur Vermeidung einer lokal uneinheitlichen Nachätzung
möglichst rasch, das heißt innerhalb von 1 bis 3 s, in ein mit Reinstwasser gefülltes Bad, bevorzugt eine Quickdump-
Spüle, umgesetzt und intensiv mit Reinstwasser gespült und dadurch von anhaftenden Bestandteilen der Ätzmischung
befreit. Wird dieser Schritt in der bevorzugten Quickdump-Spüle ausgeführt, wird der Badinhalt in einer besonders be-
vorzugten Arbeitsweise insgesamt zweimal schlagartig abgelassen und das Bad unter gleichzeitigem Besprühen der
45 Scheiben mit Wasser und Einblasen von Stickstoffgas innerhalb von 20 bis 60 s wieder mit Reinstwasser aufgefüllt. Ab-
schließend werden die Scheiben in den HF/Ozon-Trockner (d) überführt und entsprechend den Ausführungen weiter
oben prozessiert. Es liegen trockene, hydrophile Siliciumscheiben unter Erhalt der im Schleifprozeß erzeugten guten
Geometriewerte mit defektarmen Oberflächen, einheitlicher Rauigkeit und sehr niedrigen Metallkontaminationen auf
der Oberfläche und im Kristallgitter vor.

Beim Sauerätzschritt einschließlich der erfindungsgemäßen Vor- und Nachbehandlung ist zwecks Vermeidung von
Partikel- und Metallkontamination die Verwendung hochreiner Chemikalien, die beispielsweise für die Verwendung in
der Gigabit-Halbleitertechnologie qualifiziert sind, bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Reinstwas-
ser, das mit Wasseraufbereitungsanlagen nach dem Stand der Technik unter Verwendung von Mischbett-Ionenaustau-
schern, Umkehrosmose, Elektrodeionisation und 0,02-µm-Ultrafiltration hergestellt wurde.

Nach der naßchemischen Behandlung wird die Halbleiterscheibe einem Abtragspolierschritt unterzogen, bei welchem
mindestens die Vorderseite unter Abtrag von bevorzugt 5 bis 50 µm Silicium poliert wird. Falls gewünscht wird, daß die
Scheiben eine polierte Rückseite besitzen sollen, wie dies zwecks Vermeidung von Querkontamination mit an der Rück-
seite anhaftenden Partikel bei modernen Verfahren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen vielfach der Fall ist,
kann prinzipiell auf zwei verschiedene Vorgehensweisen zurückgegriffen werden. Zum einen kann ein Rückseitenpolier-
schritt analog dem weiter unten beschriebenen Endpolierschritt (dem Schleierfreipolieren) durchgeführt werden. Dieser
60 Rückseitenpolierschritt wird sinnvollerweise vor dem Endpolierschritt der Scheibenvorderseite durchgeführt. Es kann
jedoch auch ein Doppelseitenpolierschritt durchgeführt werden, in welchem bevorzugt 5 bis 50 µm Material pro Schei-
benseite, besonders bevorzugt 10 bis 20 µm Material abgetragen wird. Ein geeignetes Verfahren zur Doppelseitenpolitur
ist beispielsweise in der EP 776 030 A2 veröffentlicht. Im Rahmen der Erfindung ist die Anwendung eines Doppelsei-
tenpolierschrittes gegenüber einem Einseiten-Abtragspolierschritt der Scheibenvorderseite oder einer sequentiellen Poli-
tur von Scheibenvorder- und Scheibenrückseite bevorzugt. Besonders bevorzugt ist ein Doppelseitenpolierschritt unter
Verwendung eines Poliertuches auf Polyurethanbasis mit eingearbeiteten Polyethylenfasern mit einer bevorzugten Härte
65 von 40 bis 120 (Shore A) und einer besonders bevorzugten Härte von 60 bis 90 (Shore A) in Gegenwart eines Poliersols

mit einem pH-Wert von bevorzugt 9 bis 12, besonders bevorzugt 10 bis 11, aus bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% SiO_2 in Wasser, wobei der Polierdruck bevorzugt 0,1 bis 0,5 bar, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,3 bar beträgt.

.. Anschließend wird die Scheibenvorderseite schleierfrei poliert, beispielsweise mit einem weichen Poliertuch unter Zuhilfenahme eines alkalischen Poliersols; zum Erhalt der bis zu diesem Schritt erzeugten guten Scheibengeometrie liegt der Siliciumabtrag von der Scheibe dabei relativ niedrig, bevorzugt 0,05 bis 1,5 μm , besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7 μm . In der Literatur wird dieser Schritt oft als CMP-Politur (chemo-mechanical polishing) bezeichnet. Eine bevorzugte Ausführungsform des Schleierfreipolierschrittes ist die Verwendung eines Poliertuches auf Polyurethanbasis mit einem Poliersol mit einem pH-Wert von 9 bis 10 aus 1 bis 5 Gew.-% SiO_2 in Wasser, wobei der Polierdruck 0,1 bis 0,3 bar ist. Dem erfindungsgemäßen Verfahren folgt in der Regel eine Reinigung nach dem Stand der Technik, die entweder als Batchprozeß unter gleichzeitiger Reinigung einer Vielzahl von Scheiben in Bädern oder mit einem Sprühverfahren oder als Einzelscheibenprozeß ausgeführt werden kann. Im Rahmen der Erfindung bevorzugt ist eine Badreinigung von Scheibenpaketen nach dem sogenannten RCA-Verfahren unter Verwendung einer Sequenz von alkalischen, sauren und Reinstwasserbädern, gefolgt von einer Scheibentrocknung mit einem handelsüblichen Batchtrocknungssystem, beispielsweise einem Schludertrockner, Heißwassertrockner, Isopropanoltrockner oder Marangonitrockner. Besonders bevorzugt ist eine RCA-Reinigung mit der Badfolge wäßrige Flußsäure, Reinstwasser, Tetramethylammoniumhydroxid/Wasserstoffperoxid/Reinstwasser, Reinstwasser, Salzsäure, Reinstwasser, wobei die in den Reinigungsbädern vorhandenen Chemikalien in geringer Konzentration vorliegen, beispielsweise unterhalb jeweils 5 Gew.-%, gefolgt von einer Isopropanoltrocknung.

Auch bei einer derartigen Endreinigung ist die Verwendung hochreiner Chemikalien und von Reinstwasser bevorzugt. Die naßchemische Behandlung gemäß der Erfindung wie auch die Endreinigung und die Trocknung der Halbleiterscheibe werden vorzugsweise in einem Reinraum durchgeführt, bevorzugt in einem Reinraum der Klasse 100 und besser, besonders bevorzugt in einem Reinraum der Klasse 10 und besser.

Zur weiteren Verbesserung der Scheibengeometrie, beispielsweise für den Fall, daß auf der Halbleiterscheibe Halbleiterbauelemente mit Linienbreiten kleiner oder gleich 0,13 μm hergestellt werden sollen, kann sinnvollerweise zwischen dem Abtragspolieren und dem Schleierfreipolieren ein Geometrie-Korrekturschritt durch lokalen Siliciumabtrag mit Unterstützung eines Plasmas ausgeführt werden. Dazu wird die Halbleiterscheibe nach Durchlauf der Bearbeitungsschritte bis einschließlich Abtragspolieren hinsichtlich ihrer Geometrie charakterisiert, was beispielsweise mit einem nach einem optischen oder kapazitiven Meßprinzip arbeitenden Meßinstrument geschehen kann. Die Verwendung eines optischen Meßinstrumentes beispielsweise nach dem Prinzip der Lasertriangulation sowie der Durchlicht-, Schräglicht- oder Differentialinterferometrie ist bevorzugt, da in diesem Fall exaktere Meßergebnisse und damit eine effektivere Geometriekorrektur zu erwarten sind. Aufgrund der Meßdatenbasis wird die von einem bestimmten Flächeninkrement der Halbleiterscheibe abzutragende Siliciummenge errechnet. Bei diesem Lokalätzverfahren werden in einem Plasma, welches eine Temperatur von 5.000 bis 10.000°C besitzt, reaktive Teilchen, beispielsweise Radikale oder Ionen, erzeugt, die mit der Oberfläche des zu ätzenden Substrates reagieren und diese abtragen. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei welchem der Ätzabtrag durch im Plasma erzeugte Neutralteilchen, beispielsweise Halogenradikale wie Fluor*, Chlor* oder Brom*, erfolgt. Besonders bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei welchem der Ätzabtrag durch im Plasma erzeugte Fluorradikale erfolgt, was zu sehr geringer Oberflächenschädigung und zu sehr gutem Geometrieerhalt der Halbleiterscheibe führt. Fluorradikale werden dabei aus fluorhaltigen Verbindungen wie beispielsweise CF_4 , NF_3 oder SF_6 erzeugt; auch Gemische aus verschiedenen fluorhaltigen Verbindungen können problemlos eingesetzt werden. Die Verwendung von SF_6 ist besonders bevorzugt. Zur Erzielung einer exakten lokalen Geometriekorrektur wird unter Aufwendung von relativ geringeren Energiemengen gearbeitet wird, die zu Abtragsraten bevorzugt von 0,1 bis 1,0 mm^3/s , besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 mm^3/s führen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsvariante des Plasma-Lokalätzens ist das sogenannte PACE-Verfahren (plasmaassisted chemical etching), wie es beispielsweise in den Patenten US 4,668,366, US 5,254,830, US 5,290,382 und US 5,336,355 beschrieben ist. Der PACE-Prozeß kann natürlich prinzipiell auf beide Scheibenseiten angewendet werden, wobei dies gegenüber der einseitigen Anwendung keine weiteren Vorteile hinsichtlich der Geometrie bringt. Eine einseitige Anwendung entweder auf der Scheibenvorder- oder der Scheibenrückseite ist daher bevorzugt. Der Materialabtrag liegt dabei bevorzugt bei 0,5 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,5 bis 3 μm . Da die Silicium-Ätzrate beim PACE-Prozeß deutlich höher als die SiO_2 -Ätzrate ist, kann es zur Erhöhung des Durchsatzes und zur Verringerung von Prozeßvariationen sinnvoll sein, die einzuebendenden Scheiben vor dem PACE-Prozeß zum Beispiel durch Eintauchen in eine verdünnte wäßrige Flußsäurelösung von einer eventuell vorhandenen Oberflächenoxidschicht zu befreien. Die Scheiben können jedoch auch vor dem Plasma-Lokalätzschritt gezielt hydrophiliert werden, was in gewissen Fällen ebenfalls von Vorteil sein kann. Der PACE-Prozeß hinterläßt nahezu keine Störung der äußeren Kristallschichten, und es werden GBIR-Werte (globale Ebenheit; früher als TTV bezeichnet) gleich oder kleiner 0,3 μm und SFQR_{max} -Werte gleich oder kleiner 0,13 μm gemessen.

Falls notwendig, kann an einer beliebigen Stelle des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Wärmebehandlungsschritt der Halbleiterscheibe eingeführt werden, beispielsweise um thermische Donatoren zu vernichten oder um eine Störung von oberflächennahen Kristallschichten auszuheilen. Dabei kann es beispielsweise zur Vermeidung einer Gitterkontamination durch Metallatome sinnvoll sein, die Halbleiterscheibe vor dem Wärmebehandlungsschritt einer naßchemischen Reinigung nach dem Stand der Technik zu unterziehen. Bevorzugt wird die Wärmebehandlung nach Teilschritt (d) der naßchemischen Behandlung oder nach dem Plasma-Lokalätzschritt in einem Temperaturbereich von 400°C bis 800°C durchgeführt. Ebenfalls gewünscht sein könnten eine Laserbeschriftung zur Scheibenidentifizierung oder ein Kantenpolierschritt, die sich an geeigneter Stelle, zum Beispiel vor oder nach dem Schleifen im Falle der Lasermarkierung sowie vor oder nach dem Abtragspolierschritt im Falle des Kantenpolierens einfügen lassen. Eine Reihe weiterer, für bestimmte Produkte erforderliche Prozeßschritte wie beispielsweise die Aufbringung von Rückseitenbeschichtungen aus Polysilicium, Siliciumoxid oder Siliciumnitrid oder die Aufbringung einer Epitaxieschicht aus Silicium oder weiteren halbleitenden Materialien auf die Vorderseite der Siliciumscheibe läßt sich ebenfalls nach dem Fachmann bekannten Verfahren an den geeigneten Stellen in den Prozeßfluß einbauen. Es kann darüber hinaus auch zweckmäßig sein, die Halb-

leisterscheibe vor oder nach einzelnen Prozessschritten einer weiteren Batch- oder Einzelscheibenreinigung nach dem Stand der Technik zu unterziehen.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Halbleiterscheibe aus Silicium erfüllt die Anforderungen für die Herstellung von Halbleiterbauelementen mit Linienbreiten von 0,18 µm. Bei Anwendung eines Plasmaätzschrittes zur lokalen Geometriekorrektur, beispielsweise nach dem PACE-Verfahren, zwischen der Abtragspolitur und der Schleierfreipolitur können sogar die strengen Anforderungen erfüllt werden, die an Siliciumscheiben als Ausgangsmaterial für die 0,13 µm-Halbleitertechnologie gestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich als optimale Lösung zur Herstellung von Siliciumscheiben mit den geschilderten Merkmalen erwiesen.

Hinsichtlich der weiteren üblicherweise zur Scheibencharakterisierung herangezogenen, dem Fachmann wohlbekannten Parameter wie Rauigkeit, Haze, Partikel- und Metallkontaminationen der Scheibenoberfläche, Magic-Mirror-Defekte usw., die weniger von der gesamten Prozesskette als vielmehr von der Ausführung der Polier- und Reinigungsschritte bestimmt werden, weisen erfindungsgemäß hergestellte Halbleiterscheiben keine Nachteile gegenüber den nach dem Stand der Technik hergestellten Scheiben auf. Das vorgeschlagene Verfahren ist auch wirtschaftlich konkurrenzfähig.

Alle im folgenden aufgeführten Vergleichsbeispiele und Beispiele betreffen die Herstellung von Siliciumscheiben mit einem Durchmesser von $(300 \pm 0,2)$ mm, einer Dicke von (775 ± 25) µm, einer schleierfrei polierten Vorderseite und einer polierten Rückseite, einem Sauerstoffgehalt von $(6 \pm 1) \cdot 10^{17}$ Atomen/cm³ und einer Bor-Dotierung, die zu einem Widerstand im Bereich von 10 bis 20 Ω · cm führt. Die dazu benötigten Kristalle werden nach dem Stand der Technik gezogen, abgelängt, rundgeschliffen, auf einer handelsüblichen Drahtsäge in Scheiben zersägt und kantenverrundet. Die Beispiele sind exemplarisch für die Erfindung, schränken deren Umfang jedoch in keiner Weise ein.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in einer gemäß EP 798 405 A2 bevorzugten Ausführungsform vorgegangen: Die kantenverrundeten Scheiben werden auf einer Rotationsschleifmaschine mit einer Kunstharz-gebundenen Schleifscheibe mit Diamanten der Körnung 600 Mesh geschliffen, wobei nacheinander von der Scheibenvorder- und -rückseite je 30 µm Silicium abgetragen werden. Die Scheiben werden noch in der Schleifmaschine durch Absprühen mit Reinstwasser von groben Verunreinigungen befreit und mittels Einzelscheibenschleudern getrocknet. Es folgt ohne weitere Vorbehandlung ein alkalischer Ätzschritt von aus je 13 Scheiben bestehenden Scheibenpaketen bei $(120 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ in einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung unter Abtrag von je 10 µm Silicium pro Scheibenseite, wobei der Scheibenabstand (Zentrumsebene) jeweils 10 mm beträgt, gefolgt von einer zweimaligen Reinstwasserbehandlung in einer Quickdump-Spüle. Nach Trocknung in einem handelsüblicher Heißwassertrockner werden die Scheiben zwecks Zerstörung der thermischen Sauerstoffdonatoren einzeln einer Wärmebehandlung nach dem RTA-Verfahren (rapid thermal annealing) in einer am Markt erhältlichen Heizkammer unterzogen, wobei sich an einen schnellen Aufheizschritt (100°C/s) ein Temperschritt mit einer Dauer von 20 s bei 750°C anschließt. Ein Doppelseitenpolierschritt wird mit einem Polyurethan-Poliertuch der Härte 70 (Shore A) unter Verwendung eines Poliersols mit einem SiO₂-Feststoffgehalt von 4 Gew.-% und einem pH-Wert von 11 unter einem Anpreßdruck von 0,3 bar durchgeführt, wobei gleichzeitig je 20 µm Silicium pro Scheibenseite abgetragen werden. Abschließend wird eine Endpolitur der Scheibenvorderseite zur Gewährleistung einer schleierfreien Oberfläche mit einem weichen Polyurethan-Poliertuch und einem Poliersol mit einem SiO₂-Feststoffgehalt von 2 Gew.-% und einem pH-Wert von 10 mit einem Anpreßdruck von 0,2 bar unter Abtrag von 0,5 µm Silicium sowie eine Endreinigung nach dem RCA-Verfahren, gefolgt von einer Trocknung unter Zuhilfenahme von Isopropanol, durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird vorgegangen wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß sauer anstatt alkalisch geätzt wird: Der Sauerätzschritt erfolgt gemäß der in DE 43 16 096 sowie US 5,340, 437 beschriebenen Vorgehensweise nach dem Strömungsätzverfahren in einer Mischung aus 90 Gew.-% konzentrierter Salpetersäure (70 Gew.-% in wäßriger Lösung), 10 Gew.-% konzentrierter Flußsäure (50 Gew.-% in wäßriger Lösung) und 0,1 Gew.-% Ammoniumlaurylsulfat, wobei die Ätzmischung auf $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ temperiert und mit Stickstoffgas durchströmt wird und unter Rotieren der Scheiben pro Scheibenseite erneut gleichzeitig je 10 µm Silicium abgetragen werden und die Scheiben anschließend gemäß Vergleichsbeispiel 1 mit Reinstwasser behandelt und getrocknet werden. Es werden jeweils 26 Scheiben unter Zuhilfenahme eines Magazins aus PVDF geätzt, wobei der Scheibenabstand (Zentrumsebene) jeweils 10 mm beträgt. Dem Ätzschritt ist wiederum keinerlei Vorbehandlung vorgeschaltet.

Beispiel 1

Es wird vorgegangen wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben mit der Ausnahme, daß das Sauerätzen in folgenden vier Schritten ausgeführt wird, die von den Scheibenpaketen nacheinander in einer kompakt gebauten vierstufigen Ätzanlage durchlaufen werden:

- (1) Das Scheibenpaket wird in eine wäßrige Ozon haltige Flußsäurelösung, hergestellt durch kontinuierliches Einblasen von 12 l/h eines 100 mg/m³ Ozon enthaltenden Ozon/Luft-Gemisches in 220 l einer 0,5 Gew.-%igen Flußsäurelösung, bei einer Temperatur von $(50 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ eingetaucht, dort für 1 min belassen, anschließend mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s trocken und hydrophob aus der Lösung entnommen und durch 1-minütige Kontaktierung mit dem im Gasraum über der Flußsäurelösung befindlichen, aus der Lösung ausgetretenen Ozon hydrophiliert.
- (2) Der Sauerätzschritt wird wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben ausgeführt.
- (3) Das Scheibenpaket wird mit einer Umsetzzeit < 2 s in eine mit Reinstwasser gefüllte Quickdump-Spüle überführt, die anschließend je zweimal innerhalb von 6 s entleert und innerhalb von 35 s mit Reinstwasser aufgefüllt

wird.

(4) Schritt (1) wird in einem separaten Prozeßmodul zur Trocknung der Scheiben wiederholt.

Beispiel 2

5

Es wird einschließlich der oben beschriebenen Ätzabfolge Flußsäure/Ozon-Behandlung, Sauerätzen, Quickdump-Spülen, Flußsäure/Ozon-Behandlung vorgegangen wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß zwischen dem Doppelseitenpolierschritt und dem Endpolierschritt ein Plasma-Ätzschritt mit lokaler Geometriekorrektur nach dem PACE-Verfahren unter Vakuum mit SF_6 als Reaktionsgas und Elektronenanregung durchgeführt wird, wobei im Mittel 10 $2\text{ }\mu\text{m}$ Silicium abgetragen werden.

Geometriewerte der hergestellten Scheiben

Je 15 nach den oben aufgeführten Vergleichsbeispielen und Beispielen hergestellte 300-mm-Siliciumscheiben werden mit einem handelsüblichen nach dem kapazitiven Prinzip arbeitenden Meßinstrument hinsichtlich ihrer Geometrie charakterisiert, wobei 3 mm Randausschluß und eine Halbleiterbauelementgröße von $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ zugrunde gelegt werden. Die nachfolgende Tabelle gibt den arithmetischen Durchschnitt und die Standardabweichung Sigma für den globalen Ebenheitswert GBIR (früher als TTV bezeichnet) und den lokalen Ebenheitswert SFQR_{max} an:

Beispiel	GBIR (μm)	SFQR_{max} (μm)	
Vergleich 1	$0,55 \pm 0,15$	$0,21 \pm 0,05$	
Vergleich 2	$0,51 \pm 0,12$	$0,20 \pm 0,04$	25
Beispiel 1	$0,39 \pm 0,09$	$0,15 \pm 0,03$	
Beispiel 2	$0,24 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,02$	30

Lichtstreucentren auf den hergestellten Scheiben

Die Vorderseiten der nach den oben aufgeführten Vergleichsbeispielen und Beispielen hergestellten 300-mm-Siliciumscheiben werden mit einem Laserausgestatteten handelsüblichen Meßgerät hinsichtlich Lichtstreucentren (LLS, localized light scatterers) charakterisiert. Es werden im Dunkelfeldmodus/Nahwinkeldetektionskanal (DFN, dark field narrow) folgende Werte für die Anzahl der Streulichtcentren $> 0,12\text{ }\mu\text{m}$ LSE pro Scheibe gemessen:

Beispiel	LLS $> 0,12\text{ }\mu\text{m}$	
Vergleich 1	822 ± 126	40
Vergleich 2	493 ± 81	
Beispiel 1	92 ± 14	
Beispiel 2	102 ± 19	45

Nickelkontamination der hergestellten Scheiben

Zur Bestimmung des Nickelgehaltes im Kristallgitter der oben aufgeführten 300-mm-Siliciumscheiben wird folgendes Verfahren durchgeführt: Zunächst werden die Scheiben, wie beispielsweise beschrieben auf Seite 150 der Monographie von K. Graff, "Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1995, ISBN 3-540-58317-3, der für einen Hazetest geeigneten thermischen Behandlung unterzogen, die zu einer Präzipitation der Nickelverunreinigung auf der Scheibenoberfläche führt (10minütiges Erhitzen bei 1050°C gefolgt von schnellem Abkühlen durch Ausfahren der Scheiben aus dem Temperofen). Mittels Röntgenfluoreszenzmessung unter Totalreflexionsbedingungen (TXRF, total X-ray reflection fluorescence analysis) werden die nachfolgend aufgelisteten Nickel-Oberflächenwerte gemessen, die sich in erster Näherung durch Division durch die halbe Scheibendicke (Präzipitation auf Vorder- und Rückseite) in die ursprünglich vorhandene Nickelkonzentration im Kristallgitter unter Annahme vollständiger Präzipitation im der TXRF-Messung zugänglichen Oberflächenbereich umrechnen lassen:

60

65

	Nickel (Atome/cm ² ; nach Präzipitation TXRF-gemessen)	Nickel (Atome/m ³ ; aus Oberflächendaten berechnet)
Vergleich 1	$(51 \pm 29) \cdot 10^9$	$130 \cdot 10^{10}$
Vergleich 2	$(3 \pm 1) \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{10}$
Beispiel 1	$< 1 \cdot 10^9$	$< 3 \cdot 10^{10}$
Beispiel 2	$< 1 \cdot 10^9$	$< 3 \cdot 10^{10}$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe mit einer Rückseite und einer schleierfrei polierten Vorderseite, umfassend Schleifen der Halbleiterscheibe zur Verringerung der Dicke der Halbleiterscheibe, naßchemisches Behandeln der Halbleiterscheibe zur Entfernung geschädigter Kristallbereiche, Abtragspolieren der Halbleiterscheibe zur Minimierung von beim naßchemischen Behandeln erzeugter Oberflächenrauigkeit und Schleierfreipolieren der Halbleiterscheibe, **dadurch gekennzeichnet**, daß das naßchemische Behandeln der Halbleiterscheibe folgende Teilschritte umfaßt:
 - (a) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum;
 - (b) Ätzen der Halbleiterscheibe in einer sauren Ätzlösung;
 - (c) Spülen der Halbleiterscheibe in Reinstwasser; und
 - (d) Eintauchen der Halbleiterscheibe in eine wäßrige Flußsäurelösung und Herausbringen der Halbleiterscheibe aus der Flußsäurelösung in einen Ozon enthaltenden Gasraum.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Schleifen die Vorder- und Rückseite der Halbleiterscheibe nacheinander geschliffen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Schleifen die Vorder- und Rückseite der Halbleiterscheibe gleichzeitig geschliffen werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe während der Teilschritte (a) und (d) in eine wäßrige Flußsäurelösung eingetaucht wird, die eine HF-Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-% besitzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe während der Teilschritte (a) und (d) in eine wäßrige Flußsäurelösung eingetaucht wird, die eine Temperatur von 20°C bis 80°C aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe während mindestens einem der Teilschritte (a) und (d) in eine wäßrige Flußsäurelösung eingetaucht wird, die ein Tensid in einer Konzentration von 0,0001 bis 1 Gew.-% enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß während mindestens einem der Teilschritte (a) und (d) ein Ozon-haltiges Gasgemisch direkt in den Gasraum eingeleitet wird und die Halbleiterscheibe in den Gasraum eingebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß während mindestens einem der Teilschritte (a) und (d) ein Ozon-haltiges Gasgemisch in die Flußsäurelösung eingeleitet wird und durch Ausdiffusion in den Gasraum gelangt und die Halbleiterscheibe in den Gasraum eingebracht wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe während einer Verweilzeit von jeweils 0,1 bis 5 min in der wäßrigen Flußsäurelösung und im Ozon-haltigen Gasraum bleibt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe während des Teilschrittes (b) in einer sauren Ätzlösung geätzt wird, die im wesentlichen aus einer Mischung wäßriger Lösungen von Salpetersäure und Flußsäure in Wasser besteht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe während des Teilschrittes (b) in einer sauren Ätzlösung geätzt wird, die eine Temperatur von 15 bis 40°C aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß beim Abtragspolieren der Halbleiterscheibe nur die Vorderseite der Halbleiterscheibe poliert wird und 5 bis 50 µm Material von der Vorderseite entfernt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß beim Abtragspolieren der Halbleiterscheibe die Vorderseite und die Rückseite der Halbleiterscheibe gleichzeitig poliert werden und 5 bis 50 µm Material von jeder der beiden Seiten entfernt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Abtragspolieren und dem Schleierfreipolieren ein Geometriekorrekturschritt durch Plasmaunterstütztes Ätzen mit lokaler Auflösung durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe nach dem lokal auflösenden Plasma-unterstützten Ätzen wärmebehandelt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterscheibe nach Teilschritt (d) der naßchemischen Behandlung wärmebehandelt wird.

EPITAXIAL SILICON TECHNOLOGY

EDITED BY

B. JAYANT BALIGA

*General Electric Company
Corporate Research and Development Center
Schenectady, New York*

1986



ACADEMIC PRESS, INC.

Harcourt Brace Jovanovich, Publishers
Orlando San Diego New York Austin
Boston London Sydney Tokyo Toronto

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CONTENTS

Preface

vii

1 SILICON VAPOR-PHASE EPITAXY

H. M. Liaw and J. W. Rose

1.1	Introduction	1
1.2	Chemical Vapor Deposition	4
1.3	Growth Kinetics and Mechanisms	17
1.4	Nucleation	24
1.5	Dopant Incorporation	29
1.6	Surface Morphology and Epitaxial Defects	40
1.7	Epitaxial Reactors	57
1.8	Growth Process	67
1.9	Device Applications	80
1.10	Conclusions	84
	References	85

2 SILICON MOLECULAR-BEAM EPITAXY

Subramanian S. Iyer

2.1	Introduction	91
2.2	Historical Perspective	92
2.3	Leverage of Silicon Molecular-Beam Epitaxy	96
2.4	Growth Apparatus	96
2.5	Surface Preparation	106
2.6	Growth	112
2.7	Doping	120
2.8	Defects and Quality of Silicon Films Grown by MBE	150
2.9	Applications	155
2.10	Future of Silicon MBE	169
	References	170

COPYRIGHT © 1986 BY ACADEMIC PRESS, INC.
ALL RIGHTS RESERVED.
NO PART OF THIS PUBLICATION MAY BE REPRODUCED OR
TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS, ELECTRONIC
OR MECHANICAL, INCLUDING PHOTOCOPY, RECORDING, OR
ANY INFORMATION STORAGE AND RETRIEVAL SYSTEM, WITHOUT
PERMISSION IN WRITING FROM THE PUBLISHER.

ACADEMIC PRESS, INC.
Orlando, Florida 32887

United Kingdom Edition published by
ACADEMIC PRESS INC. (LONDON) LTD.
24, 28 Oval Road, London NW1 7AX

Library of Congress Cataloging in Publication Data

Epitaxial silicon technology.

Includes bibliographies and index.

Contents: Silicon vapor phase epitaxy / H. M. Liaw
and J. W. Rose. Silicon molecular beam epitaxy /

B. Jayant Baliga [etc.].

1. Semiconductors—Design and construction.

2. Silicon crystals—Growth. 3. Epitaxy. I. Baliga,

B. Jayant, Date

TK7871.85.L65 1986 621.38152 86-3524

ISBN 0-12-077120-9 (alk. paper)

PRINTED IN THE UNITED STATES OF AMERICA

86-8788-80 9 8 7 6 5 4 3 2 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

fault density. The epitaxial stacking faults can be eliminated only by the combination of the backside and frontside gettering. The frontside gettering in this case uses arsenic implantation which also served to form the subcollector of transistors.

Intrinsic gettering of crystallographic defects in the epitaxial layer by oxygen precipitation in the substrate was reported by Katz and Hill (1978). They have found that the densities of saucer pits and surface stacking faults in the epitaxial silicon were reduced when the substrate contained a high oxygen concentration. The gettering is the result of oxygen precipitation which exceeds the solubility limit at the wafer processing temperature. Oxygen precipitation in the silicon is greatest in the temperature range of 750–850°C. Tsuya *et al.* (1980) have found that a preanneal at 820°C for 16 h is very effective for forcing oxygen precipitation in the substrate. Less oxygen is precipitated when the substrate is preannealed at 1150°C for 16 h.

The oxygen concentration in the substrate has a strong effect on the minority carrier lifetimes in the epitaxial layer (Tsui *et al.*, 1984; Liaw *et al.*, 1984b). Figure 41 shows the plot of lifetime in the epitaxial layer versus

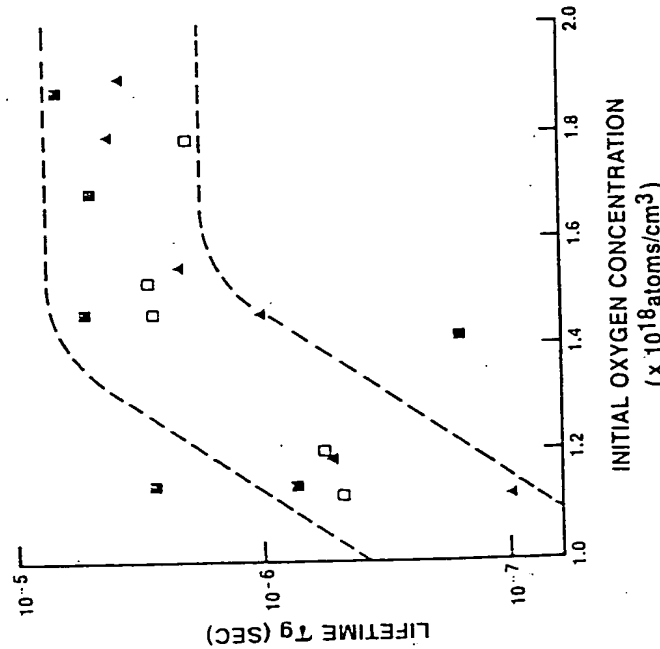


FIG. 41. Plot of lifetime in the epitaxial layer versus initial oxygen concentration in the substrate for wafers which have had different heat treatments for intrinsic gettering: ■, low-high anneal; □, low-low anneal; ▲, no anneal. [From Liaw *et al.* (1984b). Published with permission of Solid State Technology, published by Technical Publishing, a Company of Dun and Bradstreet.]

initial oxygen concentration in the substrate for wafers^a which have had different heat treatments for intrinsic gettering. The lifetime is seen to increase with oxygen concentration in the substrate, reaching a plateau at the concentration of 1.5×10^{18} atoms/cm³. This plot also shows that preannealing has little effect on lifetime. This is probably due to the fact that the wafers used for this lifetime measurement had an additional heat treatment to simulate the bipolar process heat cycles which include a high-temperature buried layer diffusion. This high-temperature (1200°C) heat treatment may well have dissolved the oxygen precipitation induced by preannealing.

The additional beneficial effect of oxygen precipitation in the substrate is hardening of the crystal lattice (Hu, 1977). This improves the mechanical strength of the wafer and minimizes the chances of slip formation during the epitaxial growth and subsequent high-temperature processing. The adverse effect of oxygen precipitation is the formation of warpage in the wafers, although the warpage is also dependent on the rate of temperature ramping used in the high-temperature processing. The optimum oxygen concentration, therefore, should be determined according to the individual wafer processing needs.

The dopant in the heavily doped substrates can affect the defects in the epitaxial layer. Secco d'Aragona *et al.* (1985) have found that the epitaxial layer deposited on an Sb-doped substrate always contains a higher density of microdefects (saucer pits and oxidation-induced stacking faults). Figure 42 compares the defects in epitaxial layers deposited on Sb-doped and B-doped substrates. Tsuya *et al.* (1985) have found that antimony retards the oxygen incorporation into the silicon during crystal pulling. This suggests that the effectiveness of intrinsic gettering in the Sb-doped substrate is reduced. The epitaxial defect density can be reduced only by a prolonged low-temperature preanneal (Secco d'Aragona *et al.*, 1985).

1.8.3 In-Situ HCl Etching and H₂ Prebake

The prebake cycle is an essential part of the epitaxial growth process for obtaining a high-quality film. The prebake can be conducted either in a pure H₂ ambient or with a few percent of HCl in H₂. Prebake in a pure H₂ ambient is used to remove the native oxide which impairs the growth of single-crystal films. It is generally carried out at a temperature between 1150 and 1200°C for about 10 min. The pressure of the prebake has a profound effect on both the prebake temperature and epitaxial growth temperature. Nagao *et al.* (1985) have found that single crystal silicon can be grown from SiH₂Cl₂ at as low as 930°C under atmospheric pressure if the prebake is carried out at a reduced pressure (40 torr). Borland and Drowley (1985) have found that the prebake temperature can be reduced

THIS PAGE BLANK (USPTO)

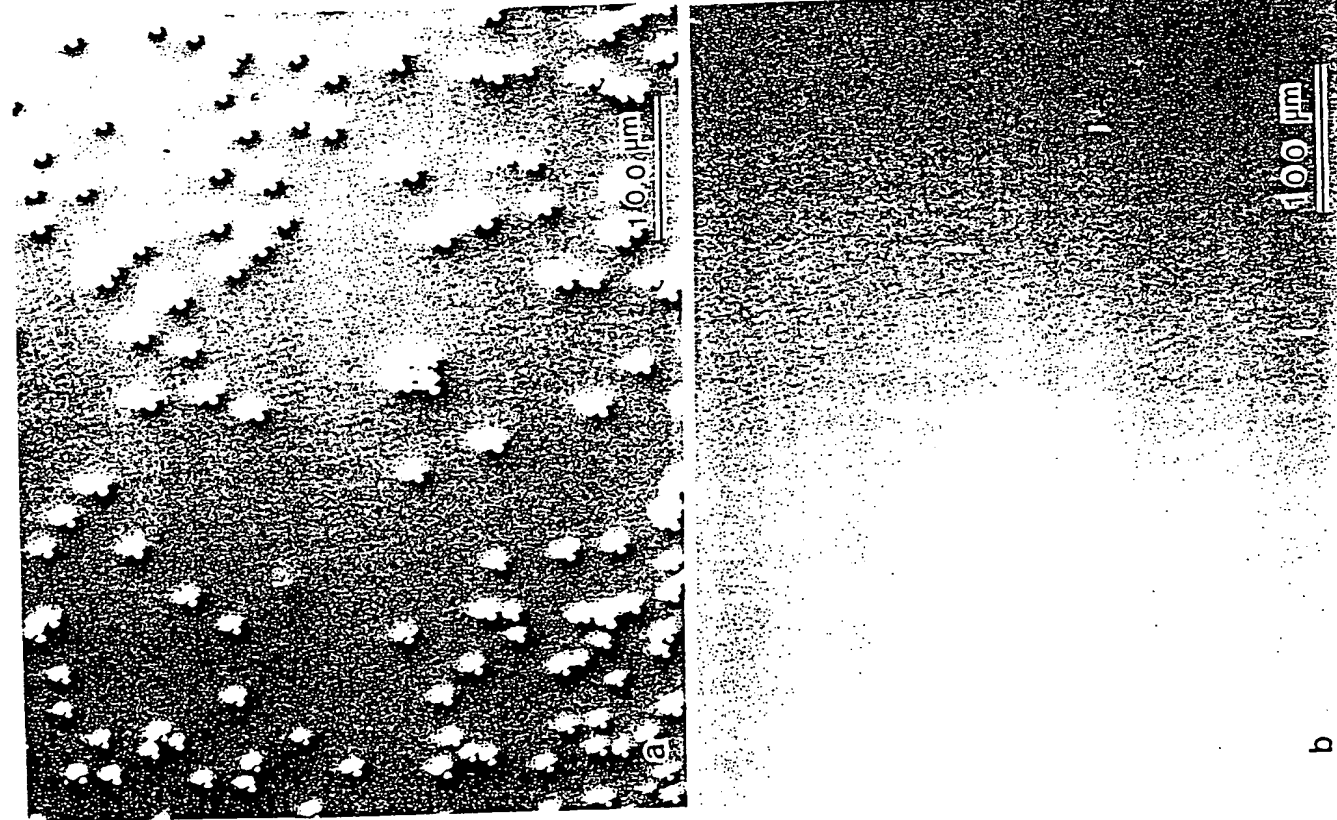


FIG. 42. Comparison of defects in the epitaxial layers deposited on (a) Sb-doped and (b) B-doped substrates. [Courtesy of F. Secco d'Aragona, Motorola, Inc.]

to 950°C and the growth temperature to 825°C when the prebake and growth are carried out at 20 torr.

The prebake cycle using 1–2% HCl in H₂ leads to the nonpreferential etching of silicon. Very clean and damage-free surfaces can be produced if 0.1–0.5 μm of the upper surface has been removed. This *in-situ* etching has been very effective for the elimination of epitaxial stacking faults and spikes. The temperature used for *in-situ* etching is also critical. Chang (1983) has found that etching at 1150°C consistently produced a lower stacking fault density than that at 1050°C independent of the silicon source gas used. However, HCl *in-situ* etching can produce several adverse results. HCl can preferentially remove a dopant over silicon, and the dopant concentration at the substrate surface is reduced. When the substrate contains a buried layer, the sheet resistance of the buried layer is increased which is undesirable for device performance. Parts of the dopant removed by HCl can reincorporate into the epitaxial layer and introduce autodoping. HCl can be a carrier gas for metallic impurities that contaminate the epitaxial layers. The source of metallic impurities can be the HCl container or the piping used in the epitaxial reactor. Scott *et al.* (1984) have found that iron and chromium concentrations in the epitaxial layers are increased by the increase in HCl concentration used during *in-situ* etching.

The choice of H₂ or HCl for prebake requires consideration of many factors: HCl etching is preferred if surface defects in the substrate are a problem; H₂ prebake is preferred when autodoping is a problem. Chang (1983) has found that the choice of H₂ or HCl for prebake also depends on the silicon source gas: HCl etching is superior to the H₂ prebake when SiH₄ is used. H₂ prebake is superior to HCl etching when a chlorosilane is used.

1.8.4 Optimization of Epitaxial Growth Parameters

The epitaxial growth parameters that can be varied include (1) silicon source gas, (2) growth temperature, (3) growth pressure, (4) growth rate and (5) gas flow rate. The optimization of these parameters is dictated by the specific requirements of the epitaxial films. In general, epitaxial films require a low defect density, a minimum impurity outdiffusion and autodoping, a small pattern shift, and no pattern distortion. However, it is unlikely that a single optimum growth condition exists to meet all these requirements. This is due to the fact that the adjustment of one growth parameter improves certain requirements but worsens the others. The following section reviews the effect of these growth parameters on the epitaxial properties. The optimization of the growth parameters is a matter of trade-off among the requirements of the epitaxial properties.

Silicon source gases that are commonly used for epitaxial growth are

THIS PAGE BLANK (USPTO)